

*Contributions from the Laboratory University of Pennsylvania.*  
*Index to the Literature of Manganese*, Bd. 96, 1874, by H. Carrington Bolton,  
 Ph. D. Salem 1876.  
 Chemisch-technische Studien auf der Wiener Weltausstellung von Dr. K. List,  
 Berlin 1876.

### Im Austausch:

*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 12.  
 Centralblatt für Agriculturchemie, Heft 6, Juni.  
 Chemisches Centralblatt, Heft 24 u. 25.  
 Deutsche Industriezeitung. No. 25.  
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. T. VIII, No. 5.  
*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 8.  
 Verhandl. des Vereins z. Beförder. des Gewerbeff. in Preussen. März, April, Mai 1876.  
*Revue scientifique cinquième année*, No. 52; *sixième année* 2. Serie, No. 1 u. 2.  
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* Tome XXVI, No. 1.  
*Archives des sciences physiques et naturelles.* No. 221, 222.  
 Der Naturforscher. Juni 1876, Heft 6.  
 Chemisches Centralblatt. No. 26, 27.  
*Moniteur scientifique.* 3. Serie, Tom VI, Juli 1876.  
 Journal für praktische Chemie. Bd. VIII, Heft 9 u. 10.  
 Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 9.  
*Gazzetta chimica italiana*, Anno V, Vol. V.  
 Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät in Erlangen. Heft 7.  
 Journal der Pharmacie 1876, No. 1—18.  
 Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 181, Heft 3.  
 Deutsche Industriezeitung. No. 26 u. 27.  
 Polytechnisches Notizblatt No. 12 u. 13.

### Durch Kauf:

*Comptes rendus.* No. 24, 25 u. 26.  
 Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 220, Heft 5.

## Mittheilungen.

### 273. H. Welde: Zur Kenntniss der Sulfodicarbonsäuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

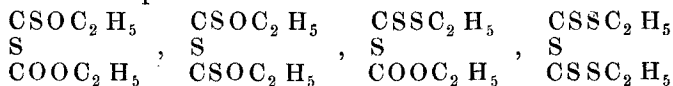
Werden die freien Affinitäten mehrwerthiger Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, u. a. nach Art organischer Radicale mit Carboxylgruppen gesättigt, so erhält man eine Reihe von Polycarbonsäuren, deren Existenz Victor Meyer<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren durch Dar-

stellung des Dicarbothionsäureäthyläthers,  $\text{S} \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , nachwies.

Die im nachstehenden beschriebenen Versuche sind in der Absicht unternommen, einige weitere Beiträge zur Kenntniss derartiger Dicarbonsäuren des Schwefels zu liefern.

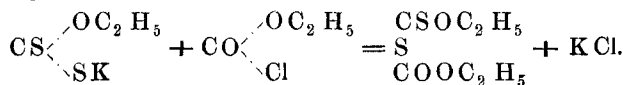
<sup>1)</sup> Diese Ber. II, 297.

Denkt man sich in dem erwähnten, von V. Meyer erhaltenen Aether, die Sauerstoffatome zum Theil oder vollständig durch Schwefel substituirt, so ergibt sich eine Reihe von durch folgende Formeln bestimmten Körpern:



Der Monosulfodicarbothionsäureäthyläther,  $\begin{array}{c} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  hoffe ich

durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf xanthogensaures Kalium, gemäss folgender Gleichung zu erhalten:



Bei der Mischung ungefähr äquivalenter Mengen beider Substanzen, (einen Ueberschuss von xanthogensaurem Kalium anzuwenden ist vorthellhaft) erhält man neben einem dichten, weissen Niederschlage eine ölige Flüssigkeit, welche, mit viel kaltem Wasser behandelt, ein unter Wasser zu einem Krystallbrei erstarrendes, dickes, gelbes Oel liefert. Krystallisirt man diese so gewonnene Krystallmasse aus Alkohol um, so erhält man eine in prachtvoll gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 55° C. liegt, welcher jedoch nicht wie erwartet die Formel Monosulfodicarbothionsäure-

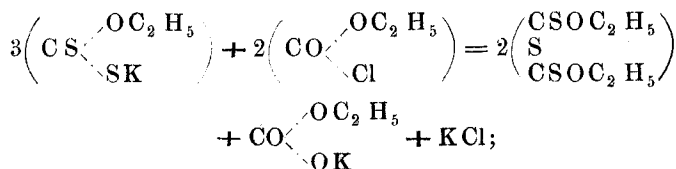
$\begin{array}{c} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  äthyläthers, sondern die des Disulfodicarbothionsäure-  
 $\begin{array}{c} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  äthyläthers, zukommt.

Mehrere Analysen ergaben im Mittel:

	$\text{CSOC}_2\text{H}_5$	C = 34.285 pCt.	34.292
Berechnet für S	:	H = 4.761 pCt.	Gefunden: 5.359
	$\text{CSOC}_2\text{H}_5$	S = 45.714 pCt.	45.614;

während  $\begin{array}{c} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} = 37.113 \text{ pCt. C; } 5.154 \text{ pCt. H und } 32.98 \text{ pCt. S}$  verlangen würde.

Die Reaction zwischen Chlorkohlensäureäther und xanthogensaurem Kalium vollzieht sich daher wohl nach der Gleichung:



eine Ansicht, die durch Nachweisung von  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OK} \end{smallmatrix}$  und  $\text{KCl}$  in dem erwähnten Niederschlage bestätigt wurde.

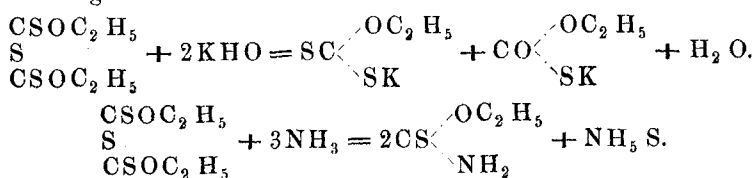
Behandelt man die neue Verbindung mit Kaliumalkoholat, so erhält man neben Benderschem Salze,  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SK} \end{smallmatrix}$ , xanthogensaures

Kalium; letzteres wurde vorläufig durch die Reactionen mit Kupferoxyd-, Bleioxyd- und Quecksilberoxydsalzlösung nachgewiesen.

Die Behandlung mit alkoholischer Ammoniaklösung lieferte Xanthogenamid.

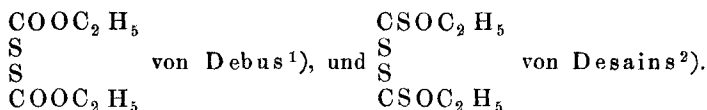
Berechnet für $\text{CS} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	Gefunden.
C = 34.285 pCt.	34.404 pCt.
H = 6.666 pCt.	7.039 pCt.

Die Zersetzungen des Aethers verlaufen daher nach folgenden Gleichungen:



Bereits V. Meyer wies darauf hin, dass zwei Carboxylgruppen auch durch zwei Atome Schwefel gebunden gedacht werden können, und dass sich Dicarbonsäuren mit ein und zwei Atomen Schwefel ähnlich zu einander verhalten, wie das Einfach-Schwefeläthyl zum Dreifach-Schwefeläthyl.

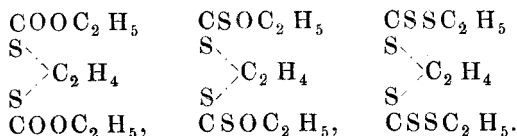
Zwei Körper dieser Art sind auch bereits erhalten, nämlich



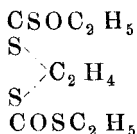
Erscheinen nun in den letztgenannten Verbindungen die die beiden Carboxylgruppen fesselnden Schwefelatome als unter sich gebunden, so lassen sich auch Carbonsäuren denken, in denen die beiden Schwefelatome durch zweiwerthige Radicale, wie Aethylen, zusammengehalten werden, und es würde dann auch hier wieder eine Reihe von Aethern vorherzusehen sein, welche den vorigen analog constituirt wären:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 75, 123.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 63, 325; Jahresbericht 1847—48, 690.



Die, vielleicht als Xanthogensäureäthyläthylenäther zu bezeichnende Verbindung,



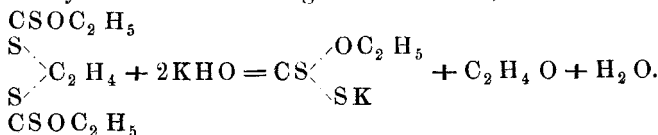
habe ich durch Einwirkung von Aethylenbromid auf xanthogensaures Kalium erhalten.

Lässt man äquivalente Mengen beider Substanzen aufeinander wirken, so erhält man, neben einem aus KBr bestehenden Niederschlage, ein gelbliches Oel, welches mit Wasser abgeschieden, krystallinisch erstarrt und aus Aether umkrystallisirt, sehr schöne, stark lichtbrechende Krystalle liefert, welche dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen, und bei 42° C. schmelzen.

Die Analyse ergab:

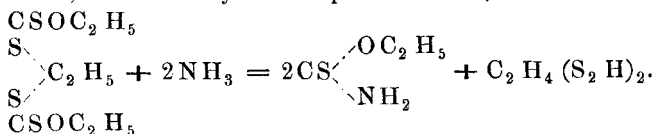
Berechnet.	Gefunden.
C = 35.555 pCt.	35.405 pCt.
H = 5.185 pCt.	5.071 pCt.
S = 47.407 pCt.	47.454 pCt.

Die Behandlung des Aethers mit Kaliumalkoholat lieferte neben Aethylenoxyd und Wasser xanthogensaures Kalium, nach der Gleichung:



Die Analyse ergab = 24.747 pCt. K, während xanthogensaures Kalium 24.375 pCt. K verlangt.

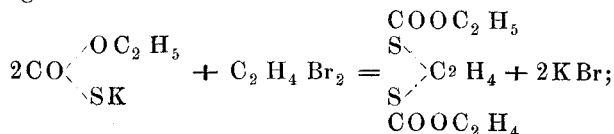
Durch Zersetzung mit alkoholischem Ammoniak wurden Xanthogenamid, neben Aethylenmercaptan erhalten, nach der Gleichung



Die Analyse ergab:

Berechnet für $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gefunden.
C = 34.285 pCt.	34.532 pCt.
H = 6.666 pCt.	7.154 pCt.

Die Einwirkung von Bender'schem Salze,  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{SK} \end{smallmatrix}$ , auf Aethylenbromid scheint analog der vorigen zu verlaufen, nach der Gleichung:



mit der Festhaltung dieser Reaction bin ich noch beschäftigt, und hoffe der Gesellschaft hierüber baldigst berichten zu können.

Leipzig am 3./7.76.

#### 274. V. Merz: Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach einer Mittheilung von Hrn. F. Krafft und mir d. Ber. VIII. 1296 liefern die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe bei erschöpfender Chlorirung (soweit aus den allerdings noch wenig ausgedehnten Versuchen zu ersehen ist) schliesslich Perchlormethan und Perchloräthan, die eigentlichen Benzolkohlenwasserstoffe werden auf den Kekulé'schen Kern reducirt, wobei, ausser dem einen oder auch beiden obigen Chlorkohlenstoffen, selbstverständlich Perchlorbenzol entsteht.

Die Untersuchung auf aromatischem Gebiete ist auf meinen Wunsch von Hrn. G. Ruoff aus Frankfurt a. M. wieder aufgenommen und auf verschiedene Gruppen von Verbindungen ausgedehnt worden.

Es zeigte sich hierbei, dass die grosse Mehrzahl der aromatischen Substanzen, wenn sie mit überschüssigem Chlorjod nöthigenfalls bis auf circa 360° erhitzt werden, Perchlorbenzol und eventuell einzeln oder zusammen Perchlormethan und Perchloräthan liefern.

Die verschiedenen Hydroxylbenzole wie Phenol, Kresol, Thymol u. s. w. ebenso Chloranil gehen relativ leicht in Perchlorbenzol über, ihr Sauerstoff wird in Form von Kohlendioxyd abgespalten. — Auch Resorcin giebt Perchlorbenzol wogegen aus Pyrogallussäure hauptsächlich Perchloräthan entsteht. Gewöhnlicher Kampher und Terpentinöl lieferten beide Perchlorbenzol. Ebenso wurde dieser Körper aus Azobenzol und den drei Phenylaminen erhalten; aus Triphenylamin entsteht zunächst sein Perchlorderivat. Sehr bemerkenswerther Weise erhielt Hr. Ruoff Perchlorbenzol aus Diphenylmethan, Diphenyläthan,